



特許願 (2)

(2,000円)



昭和 50 年 5 月 29 日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 発明の名称

オレフィン共重合体に芳香核を導入する方法

2. 発明者

住所 広島県大竹市御園一丁目2番6号

氏名 戸松俊春 (外2名)

3. 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名称 (588) 三井石油化学工業株式会社

代表者 鳥居保 治特許庁

登録日 5.23

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

丸ノ内ビルディング 785区

氏名 (5577) 高橋政博

電話 東京 201-4084

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-136782

⑬公開日 昭51(1976)11.26

⑭特願昭 50-60956

⑮出願日 昭50(1975)5.23

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

6779 45

⑯日本分類

26(3)F116

⑮Int.CI²

C08F 8/14

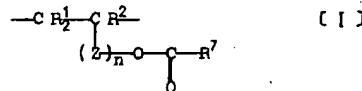
明細書

1. 発明の名称

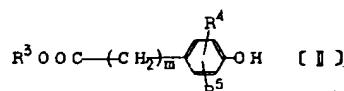
オレフィン共重合体に芳香核を導入する方法

2. 特許請求の範囲

一般式



(ここで R^1, R^2 は水素およびアルキル基から選ばれる基、 z はアルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基またはこれらの結合であり、 n は 0 または 1 である。 R^3 は炭素原子数 10 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合である) で示される重合単位を有するオレフィン共重合体に一般式



(ここで R^3 は水素原子または炭素原子数 18 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、 R^4, R^5 は炭素原子数 18 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、 R^4, R^5 のいずれか一方が水素原子であつてもよい。 m は 0 または 1 ないし 3 の整数である。) で示される化合物を一般式

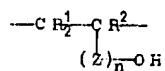


(ここで R^6 は炭素数 8 以下のアルキル基を示す) で表わされるアルコールの存在下で反応させることを特徴とするオレフィン共重合体に芳香核を導入する方法。

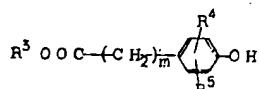
3. 発明の詳細な説明

一般的にオレフィン重合体は酸化や光に対する安定性を欠き、それを向上させるために各種の酸化安定剤または光安定剤の添加が行われている。ところがこれらの安定剤はオレフィン

共重合体に対して相溶性が悪く、成形時あるいは成形後に安定剤が逃散または溶出して安定効果を長期的に継続させるのは困難である。本発明者らはかかる欠陥を解決すべく逃散や溶出の少ない効果的な安定剤の開発について鋭意研究の結果、一般式

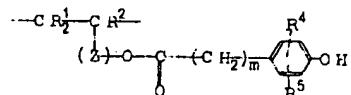


(ここで R^1 、 R^2 は水素およびアルキル基から選ばれる基、 Z はアルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基またはこれらの結合であり、 n は 0 または 1 である。) で示される重合単位を有するオレフィン共重合体を使用し、この共重合体に一般式



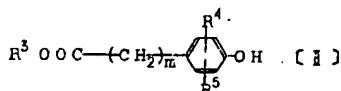
(ここで R^3 は水素原子または炭素原子数 18 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル

基またはこれらの結合であり、 R^4 、 R^5 は炭素原子数 18 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、 R^4 、 R^5 のいずれか一方が水素原子であつてもよい。 m は 0 または 1 ないし 5 の整数である。) で示される化合物を反応せしめることにより得られる一般式

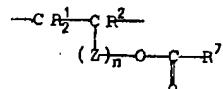


(ここで R^1 、 R^2 、 Z 、 R^4 、 R^5 および m は前記一般式の場合と同じである。) で示される重合単位を有するオレフィン共重合体が極めて有効であることを見出し、すでに特許出願を行なつた (特願昭 45-33851 号)。しかしながらこのようなオレフィン共重合体の合成方法において、原料である水酸基含有オレフィン共重合体として、例示されているオレフィンと不飽和アルコールとの共重合体およびオレフィンとカルボン酸ビ

ニルエステルとの共重合体を部分加水分解したものを使いると、前者の場合には不飽和アルコールの反応率が低く、後者の場合には加水分解しなければならないために工程が複雑であり、上記方法は必ずしも満足すべきものではない。この問題は原料としてオレフィンと不飽和アルコールのカルボン酸エステルとの共重合体、中でもオレフィンとカルボン酸ビニルエステルとの共重合体を用いることによりかかる欠点を解決できる。この場合にも原料オレフィン共重合体と一般式

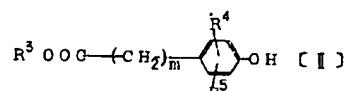


(ここで式中 R^3 、 R^4 、 R^5 および m は前記一般式の場合と同じである。) で表わされる化合物との反応率が低いといふ問題があつたが、本発明はかかる欠点を解決するものである。すなわち本発明は一般式



[II]

(ここで R^1 、 R^2 は水素およびアルキル基から選ばれる基、 Z はアルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基またはこれらの結合であり、 n は 0 または 1 である。 R^7 は炭素原子数 10 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合である。) で示される重合単位を有するオレフィン共重合体に一般式



(ここで R^3 は水素原子または炭素原子数 18 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、 R^4 、 R^5 は炭素原子数 18 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、 R^4 、 R^5 のいずれか一方が水素原子であつてもよい。 m は 0 または 1 ないし 3 の整数である。) で示され

る化合物を一般式



(Ⅲ)

(ここで R^6 は炭素数 8 以下のアルキル基を示す) で表わされるアルコールの存在下に反応を行なうことを特徴とする、オレフィン共重合体に芳香核を導入する方法に関するものである。

一般式 (Ⅲ) で表わされるアルコールが存在しない場合であつても一般式 (I) で示される重合単位を有するオレフィン共重合体に一般式 (Ⅲ) で示される化合物を反応させることはできるが、両者の反応率が低くて実用にならない。この系に一般式 R^6-OH で表わされるアルコールを存在させることにより反応率を大巾に上昇させることができる。

一般式 (I) で表わされる重合単位を有するオレフィン系共重合体としてはオレフィンと、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、たとえば 3-ブテンニアセテート、4-ベンテンニアセテート、5-ヘキセニルニアセテート、6-ヘプテ

ニルニアセテート、7-オクテニルニアセテート、10-ウンデニルニアセテート、2-メチル-4-ベンテンニアセテート、10-ウンデニルブロピオネート、オクタ-2,7-ジニルニアセテート、3-ブテン-10-ウンデセノエート、4-ベンテン-10-ウンデセノエート、5-ヘキセニル-10-ウンデセノエート、6-ヘプテニル-10-ウンデセノエート、7-オクテニル-10-ウンデセノエート、10-ウンデニルニアクリレート、10-ウンデニルアルリルニアセテートなどの不飽和アルコールのカルボン酸エステルとの共重合体およびオレフィンとカルボン酸のビニルエステルとの共重合体などがあげられる。ここに使用されるオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンテンのような α -オレフィンまたはこれらの混合物のほかに場合によつては β -オレフィンやジオレフィンも用いることができるが、好ましいのは α -オレフィンである。

オレフィンと不飽和アルコールのカルボン酸エステルとの共重合にはいわゆるチーグラー型触媒を包含する配位触媒の使用が好ましい。配位触媒を用いる共重合体の製造方法の 1 例としては本発明者等の出願に係る特公昭 48-37755 号特許公報に示してある方法をあげることができる。

オレフィンとカルボン酸のビニルエステルとの共重合としては例えば米国特許第 2200429 号、米国特許第 2703794 号、米国特許第 3325460 号、特公昭 34-5443 号および特公昭 37-690 号特許公報などの各明細書に開示されているいろいろな方法が知られている。共重合体中の (I) 単位の含有量は目的によつて異なるが反応生成物であるオレフィン共重合体を直接繊維や成形物として使用する場合には 0.001 ないし 1.0 モル % の範囲が好ましく、オレフィン共重合体に混合して用いる場合には 0.01 ないし 4.0 モル %、特に 1.0 ないし 2.0 モル % の範囲が好ましい。

一般式 (I) で示される化合物としては、 R^4 および / または R^5 がアルキル基、特にメチル基および / または第三ブチル基の場合が好ましく、かつまた、 R^4 および / または R^5 が水酸基に対しオルト位にあるのが好ましい。たとえば、次に示す化合物またはそのメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ドデシル、フェニル、シクロヘキシルエステルが使用されるが、これらに限定されるものではない。具体的には次に示すものが使用される。

3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-6-エチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三オクチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三オクチル-5-メチル-4-

テル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三オクチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三オクチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸。もちろんこれらの化合物の2種以上を同時にまたは段階的にオレフィン共重合体に反応させることもできる。

一般式 R^6-OH で表わされるアルコールの例としてはメタノール、エタノール、 n -および 1 -ブロバノール、 n -、 1 -、 sec -および $tert$ -ブタノール、 n -および 1 -ベンタノール、 n -ヘキサノール、 n -オクタノール、 2 -エチルヘキサノールなどの炭素原子通常8個以下、好ましくは3個以下を含む飽和脂肪族一価アルコール

特開 昭51-136782 (4)
4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-
-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピ
オン酸、3-(3-第三ブチル-5-メチル-4-
ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-
第三ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニ
ル)プロピオン酸、3-(3-第三ブチル-5-エ
チル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、
3-(3-第三ブチル-6-エチル-4-ヒドロキ
シフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三オク
チル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、
3-(3-第三オクチル-5-メチル-4-ヒドロ
キシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三オ
クチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)
プロピオン酸、3-(3,5-ジドデシル-4-ヒド
ロキシフェニル)プロピオン酸、1-(3-メチ
ル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸、4-(3,5-
ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸、
4-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェ
ニル)酪酸、4-(3-第三ブチル-4-ヒ
ドロキシフェニル)酪酸、4-(3-第三ブ

ルをあげることができるが、中でも好みしいものはメタノールおよびエタノールである。もちろんこれらのアルコールの2種以上を同時に添加することもできる。アルコールの添加量は一般式〔1〕で示される化合物に対してモル比で0.01ないし10の範囲が好ましく、0.01以下または10以上では高い反応率を得ることがむずかしい。

一般式〔1〕で表わされる複合単位を有するオレフィン共重合と一般式〔2〕で示される化合物とを反応させるには、一般に反応系を50をいし300°Cの温度、大気圧以下ないし50気圧の圧力下に維持すればよいが、その際希釈剤を使用しても差しつかえない。使用し得る希釈剤としてはキシレン、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、ヘブタン、灯油、ジメチルホルムアルミド、ジメチルスルホキシドなど通常のエスチル化反応またはエステル交換反応に用いられる溶媒をあげることができる。

さらに触媒として硫酸、塩酸、リン酸、トル

混合は通常の方法、たとえばブレンダー、ミキサー、ニーダー、ロール等により容易に混合せしめることができる。

フェノール基を有するオレフィン共重合体の混合量は、この共重合体のフェノール基含有量により変化するので決めてくいかが、混合後のフェノール基含有量が0.001ないし1.0モル%の範囲に入るようにするのが好ましい。

オレフィン重合体としては結晶性のものの使用が好ましくポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ベンテンなどの α -オレフィンの単独重合体、エチレンとプロピレンとの共重合体などの α -オレフィン同志の共重合体があげられるが、勿論ゴム状物でもよい。

実施例 1 ないし 3 ならびに比較例 1 および 2

3ℓのガラス製反応器に精製キシレン1ℓ、エチレン-酢酸ビニル共重合体(エバフレックス④ 150 三井ポリケミカル(株)製、メルトイントンデックス(MI)30、酢酸ビニル含有量33wt%)40

ミリモルであつた。

表1に示した量のプロピレン単独重合体(η)=2.47に前記フェノール基を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体を混合して組成物を作り、この組成物をいつたんペレットに成形し、200℃で厚さ0.15mmのプレスシートを作つた。シートから長さ70mm、幅10mm、切欠部長30mm、最細部幅5mmのタンベルを打抜き、測定試料とした。

150℃の空気循環式熱風炉の中に前記タンベルの一端をクリップで挟んでつるし、劣化によってタンベルが中央部で自然に切断されるまでの時間を測定した。測定結果を表1に示す。

通常のソツクスレー抽出装置を用いて前記組成物10.0gを沸騰ヘキサンで24時間抽出し、その抽出強についても前記と同様に酸化安定性を測定した。表1から、容易にわかるように抽出後でも安定性は非常に良好であつた。

一方、比較のため従来ポリオレフィンの安定剤として常用されている2,6-ジ第三ブチルバ

エンスルホン酸などの酸類、アミン類、ナトリウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、バラジウム、カドミウム、スズ、鉛などの金属の酢酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩などの塩類、塩化亜鉛、三塩化アンチモンなどの金属ハロゲン化物、アルカリ金属アルコラートなどを使用すると効率的に反応を行なうことができる。

このような反応で得られた変性オレフィン共重合体は安定剤構造のフェノール基が共重合体中に固定されているために染色工程や洗浄工程を経てもフェノール基がオレフィン共重合体から脱離することができなく、その安定化効果はきわめて良好である。

本発明の方法により得られるオレフィン共重合体はオレフィン重合体に混合されると、オレフィン重合体の安定性を向上させることができる。また直接に繊維や成形物として使用することもできる。この場合、他の公知の過酸化物分解剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、鋼害防止剤などの添加剤を混合しても何ら差しつかえない。

g、3-(3',5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル 40g、メタノール 8ml およびナトリウムメチラート 1.5g を入れ攪拌下に2時間還流加熱した。その後、この生成液からメタノール、酢酸メチルおよびキレン150mlを留出させ、系を室温まで冷却したのち、残留物をメタノール中に投じて生成物を粉末状で沈殿せしめた。沈殿をメタノールで繰返し洗浄したのち、減圧乾燥し、白色粉末状生成物 41.6g を得た。

この生成物をクロロホルムに溶かして紫外吸収スペクトルを調べた結果、原料のエチレン-酢酸ビニル共重合体には見られなかつた282μm(フェノール構造に起因する吸収)に吸収が強く現われており、しかも3-(3',5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチルの良溶媒であるアセトンで沸点下24時間抽出を行なつてもこの吸収強度は全く減じなかつた。紫外吸収スペクトルを用いて定量したところ生成物 1gあたりフェノール構造の含有量は0.72

ラクレゾールをプロピレン単独重合体に添加したもの、および無配合プロピレン単独重合体についても試験を行なつたが、いずれの場合も抽出前においてさえその安定性が低く、しかも前者は抽出操作によつて無配合物と全く変わらなくなつてしまつた。またメタノールを添加せずに同様にして反応を行なつた結果、生成物中のフェノール基の含有量は 0.20 ミリモル/g という低いものしか得られなかつた。

表 1

プロピレン 単独重合体 (g)	変性共重合体 (g)	組成物中のフェノ ール基の含有量 (ミリモル/100g)	組成物の酸化安定性(時間)	
			抽出前	抽出後
実施例 1	9.9.3.7	0.6.3	0.4.5	200以上
実施例 2	9.8.7.3	1.2.7	0.9.1	200以上
実施例 3	9.7.4.7	2.5.3	1.8.2	200以上
比較例 1 ^{*)}	9.9.6.0	(0.4.0)	(1.8.2)	3.4
比較例 2	1.00	0	0.	5
				6
				—

*) 比較例 1 はポリプロピレンに 2,6-ジ第三チルバラクレゾールを単に混合した場合 (したがつて、安定剤格はポリプロピレンに固定していない。)

実施例 4

3ℓ のガラス製反応器に精製キシレン 1ℓ、プロピレン-10-ウンデセニルアセテート共重合体 (カルボアルコキシ基含有量 0.32 ミリモル/g、MI 2.8/10 min) 20g、3-(3',5'-ジ第三チル-4-ヒドロキシフェニル)アロビオン酸メチル 7.6g、メタノール 2mℓ およびナトリウムメチラート 0.5g を装入して実施例 1 と同様に反応した結果、フェノール構造含有量 0.29 ミリモル/g の変性ポリプロピレン 20.3g を得た。

この変性ポリプロピレンから 200°C で厚さ 0.15mm のプレスシートを作り、実施例 1 と同じ大きさのダンベルを切抜いて酸化安定性を測定したところ、200 時間経過してもダンベルは切断を起さなかつた。またメタノールを添加しない場合にはフェノール基の含有量は 0.08 ミリモル/g という低いものしか得られなかつた。

実施例 5

実施例 1 においてメタノールの代わりにエタノール 20.7mℓ を添加して反応を行なつた結果、生成物中の安定剤構造であるフェノール基の含有量が 0.70 ミリモル/g の生成物が得られた。この生成物、すなわちフェノール基を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用して、実施例 1 と同様にして組成物中のフェノール基の含有量が 0.45 ミリモル/100g なる組成物を作り、その酸化安定性を測定したところ、200 時間以上であつた。

実施例 6

実施例 1 においてメタノールの代わりに n-ブタノール 35.3mℓ を添加して反応を行なつた結果、生成物中のフェノール基の含有量は 0.65 ミリモル/g であつた。実施例 1 と同様にして組成物中のフェノール基の含有量が 0.45 ミリモル/100g なる組成物を作り、その酸化安定性を測定したところ 200 時間以上であつた。

5. 添付書類目録

(1) 明細書	1通
(2) 委任状	1通
(3) 廉査副本	1通

6. 前記以外の発明者

山口県岩国市室の木町二丁目7番50号

フム
古 田 春 水

山口県岩国市室の木町一丁目2番6号

フム
岩 田 忠 雄